

Hyper-polarisable fluorescent di:oxa:borin(s) with good polymer compatibility

Patent Number: DE19532828

Publication date: 1996-03-21

Inventor(s): BECKMANN STEFAN DR (DE); SENS RUEDIGER DR (DE);
WAGENBLAST GERHARD DR (DE); HARTMANN HORST PROF DR (DE);
GOERLITZ GUNTER (DE)

Applicant(s): BASF AG (DE)

Requested Patent: DE19532828

Application Number: DE19951032828 19950906

Priority Number(s): DE19951032828 19950906; DE19944433019 19940916

IPC Classification: C09B23/10; C09B23/14; C09K11/06; C07F5/02; C08K5/55;
H04B10/00

EC Classification: C07F5/02B, C09B23/10, C09B23/14H, C09K11/06

Equivalents:

Abstract

Dioxaborins (I) of formula (A) are new. $R = CH=(CH-CH=)_qCH-D$ ($q = 0, 1, 2, 3$ or 4); $p = 1, 2$ or 3 ; $L<1>$, $L<2> =$ halogen or 1-6C alkoxy, or $L<1>L<2> =$ a gp. of formula (IIA), (IIB) or (IIC): $n = 0, 1$ or 2 ; $Y<1>$, $Y<4> = H, Me, -CH_2OH$ or $-CH(OH)-CH_2OH$; $Y<2>$, $Y<3> = H$ or $-CH_2OH$; $Z<1>$, $Z<2> = H$ or 1-6C alkyl; $D =$ a gp. of formula (IIIA), (IIIB), (IIIC) or (IIID): $R<1>$, $R<2> = H$, opt. substd. 1-8C alkyl, opt. with 1 or 2 ether O atoms in the chain, 3-4 C alkenyl, 5-7 C cycloalkyl, phenol or tolyl; or $NR<1>R<2> =$ a 5-6 membered satd. heterocyclic gp., opt. contg. other heteroatoms; $R<5> = 1-8$ C alkyl; $A =$ a mono- to tri-valent gp. derived from a benzene of formula (IV): ring K may be benzoannellated; $X = 1-6$ C alkyl, 1-6 C alkoxy, 1-6 C alkoxythio, CN, CHO, NO₂, halogen or $<+>N(R<5>)3An<->$; $An<-> =$ the equiv. of an anion; if $p = 1$, A may also = 5-halothien-2-yl; and if $p = 2$ or 3 , X may also = H.

Data supplied from the esp@cenet database - 12



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 195 32 828 A 1

⑳ Aktenzeichen: 195 32 828.0
㉔ Anmeldetag: 6. 9. 95
㉕ Offenlegungstag: 21. 3. 96

㉖ Int. Cl.⁸:
C 09 B 23/10
C 09 B 23/14
C 09 K 11/06
C 07 F 5/02
C 08 K 5/55
H 04 B 10/00

DE 195 32 828 A 1

㉓ Innere Priorität: ㉔ ㉕ ㉖

18.09.94 DE 44 33 019.7

㉗ Anmelder:

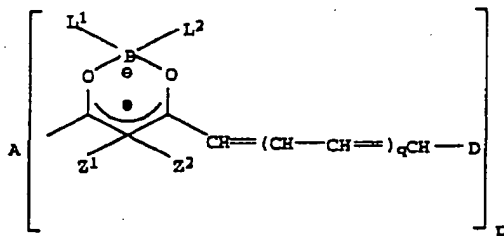
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉘ Erfinder:

Beckmann, Stefan, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE;
Sens, Rüdiger, Dr., 68165 Mannheim, DE;
Wagenblast, Gerhard, Dr., 67157 Wachenheim, DE;
Hartmann, Horst, Prof. Dr., 06217 Merseburg, DE;
Goerlitz, Gunter, 06217 Merseburg, DE

㉙ Methinfarbstoffe auf Basis von Dioxaborinen

㉚ Dioxaborine der Formel



in der

p 1, 2 oder 3,

q 0, 1, 2, 3 oder 4,

L¹ und L² Halogen oder C₁-C₈-Alkoxy oder L¹ und L² zusammen ein Brückenglied des jeweils über ein Sauerstoffatom an das Boratom gebunden ist,

Z¹ und Z² Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl,

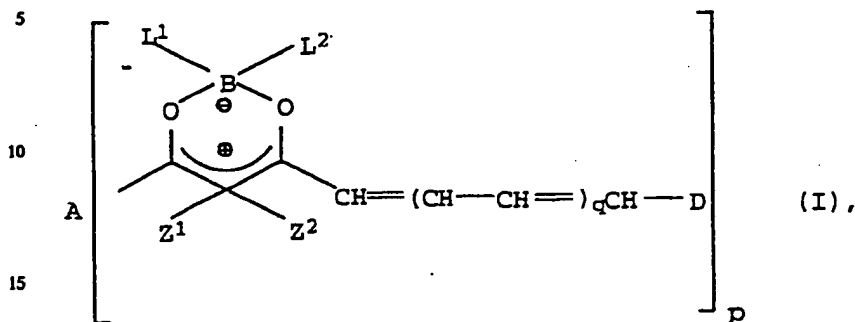
D für einen Rest aus der Anilin-, Aminothienyl- oder Aminothiazolreihe und

A einen ein- bis dreiwertigen Rest aus der Benzolreihe oder, wenn p für 1 steht, auch 5-Halogenthienyl bedeuten, sowie ihre Verwendung in der nichtlinearen Optik oder als Fluoreszenzfarbstoffe.

DE 195 32 828 A 1

Beschreibung

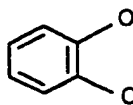
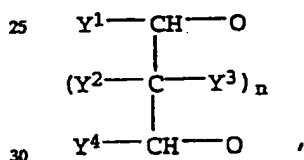
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Dioxaborine der Formel I



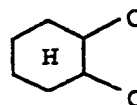
in der p für 1, 2 oder 3,

q für 0, 1, 2, 3 oder 4,

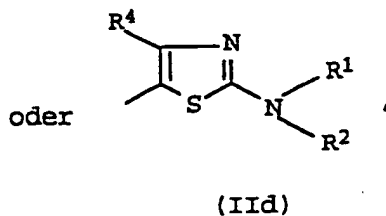
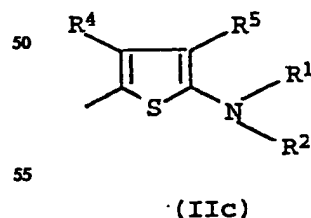
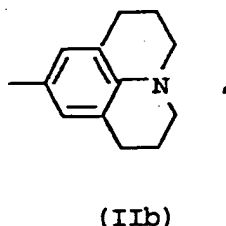
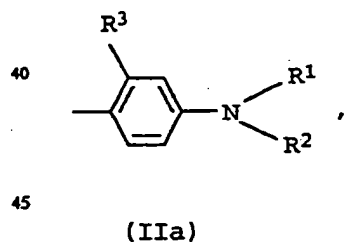
L¹ und L² unabhängig voneinander jeweils für Halogen oder C₁—C₆-Alkoxy oder L¹ und L² zusammen für einen Rest der Formel



oder



35 worin 0, 1 oder 2, Y¹ und Y⁴ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Hydroxymethyl oder 1,2-Dihydroxyethyl und Y² und Y³ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Hydroxymethyl bedeuten, Z¹ und Z² unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder C₁—C₆-Alkyl, D für einen Rest der Formel



worin

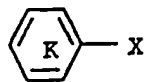
60 R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁—C₆-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C₃—C₄-Alkenyl, C₅—C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Toly, der zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält,

R³ Wasserstoff, C₁—C₆-Alkyl oder C₁—C₄-Alkanoyloxy,

65 R⁴ Wasserstoff, Halogen, C₁—C₆-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Benzyl, Cyclohexyl, Thienyl, Hydroxy, C₁—C₆-Mono- oder Dialkylamino oder einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der neben einem Stickstoffatom gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält und über das Stickstoffatom an den Thiophen- oder Thiazolring gebunden ist, und

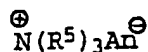
R^3 C_1-C_6 -Alkyl bedeuten, und

A für einen ein- bis dreiwertigen Rest, der sich von einem Benzol der Formel III



(III)

ableitet, worin der Ring K benzoanelliert sein kann und X C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkylthio, Cyano, Formyl, Nitro, Halogen oder einen Rest der Formel



bedeuten, in der R^5 die obengenannte Bedeutung besitzt und An^\ominus das Äquivalent eines Anions ist, stehen, mit der Maßgabe, daß wenn p 1 ist, A auch 5-Halogenethien-2-yl bedeutet und daß wenn p 2 oder 3 ist, X in Formel III auch Wasserstoff bedeutet, sowie ihre Verwendung in der nichtlinearen Optik oder als Fluoreszenzfarbstoffe.

Aus Z. Chem., Band 24, Seiten 292 und 293, 1984, sind bereits Dioxaborine ähnlicher Struktur bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, neue Methinfarbstoffe auf Basis von Dioxaborinen bereitzustellen. Die neuen Dioxaborine sollten sich vorteilhaft zur Anwendung in der nichtlinearen Optik eignen. Insbesondere sollten solche Farbstoffe große Hyperpolarisierbarkeitswerte, eine gute thermische Stabilität, gute Verträglichkeit mit den in nichtlinear optischen Systemen zur Anwendung kommenden Polymeren sowie gute Filmbildungseigenschaften mit Copolymeren aufweisen. Außerdem sollten die neuen Dioxaborine sich vorteilhaft als Fluoreszenzfarbstoffe eignen, wobei sie eine hohe thermische Stabilität und gute Fluoreszenzquantenausbeuten aufweisen sollten.

Demgemäß wurden die eingangs weiter bezeichneten Dioxaborine der Formel I gefunden.

Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkyl- und Alkenylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Alkylgruppen auftreten, so können als Substituenten z. B. Cyano, Phenyl, Toly, Halogen, Hydroxy, C_1-C_6 -Alkanoyloxy, Acryloyloxy, Methacryloyloxy, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl oder C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyloxy, wobei im letzten Fall die Alkoxygruppe durch Phenyl oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiert sein kann, in Betracht kommen. Die Alkylgruppen weisen in der Regel dann 1 bis 3, vorzugsweise 1 oder 2 Substituenten auf.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Phenylgruppen auftreten, so können als Substituenten z. B. C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Amino, Hydroxy, Halogen oder Nitro in Betracht kommen. Die Phenylgruppen weisen in der Regel dann 1 bis 3, vorzugsweise 1 oder 2 Substituenten auf.

Reste R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , X, Z^1 und Z^2 sind z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl oder 2-Methylpentyl.

Reste R^1 , R^2 , R^4 und R^5 sind weiterhin z. B. Heptyl, Octyl, Isooctyl oder Ethylhexyl.

Reste R^1 und R^2 sind weiterhin z. B. 2-Methoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2-Ethoxyethyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2-Propoxyethyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 3,6-Dioxahexyl, 3,6-Dioxaoctyl, Trifluormethyl, 2-Chlorethyl, 2- oder 3-Chlorpropyl, 2- oder 4-Chlorbutyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2- oder 4-Hydroxybutyl, 5-Hydroxypentyl, 6-Hydroxyhexyl, 7-Hydroxyheptyl, 8-Hydroxyoctyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyanopropyl, 2-Acetyloxyethyl, 2- oder 3-Acetyloxypropyl, 2-Isobutyryloxyethyl, 2- oder 3-Isobutyryloxypropyl, 2-Acryloyloxyethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 2- oder 3-Acryloyloxypropyl, 2- oder 3-Methacryloyloxypropyl, 2- oder 4-Acryloyloxybutyl, 2- oder 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 2-Methoxycarbonyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2-Ethoxycarbonyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2-Methoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonyloxypropyl, 2-Ethoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonyloxypropyl, 2-Butyloxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Butoxycarbonyloxypropyl, 2-(2-Phenylethoxycarbonyloxy)ethyl, 2- oder 3-(2-Phenylethoxycarbonyloxy)propyl, 2-(2-Ethoxyethoxycarbonyloxy)ethyl, 2- oder 3-(2-Ethoxyethoxycarbonyloxy)propyl, Benzyl, 2-Methylbenzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, Allyl oder Methallyl.

Reste R^4 sind weiterhin z. B. Phenyl, 2,3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, Benzyl, 2-Methylbenzyl, 2,4-Dimethylbenzyl, 2-Methoxybenzyl, 2,4-Dimethoxybenzyl, Mono- oder Dimethylamino, Mono- oder Diethylamino, Mono- oder Dipropylamino, Mono- oder Diisopropylamino, Mono- oder Dibutylamino, Mono- oder Dipentylamino, Mono- oder Dihexylamino, Mono- oder Diheptylamino, Mono- oder Diethylhexylamino oder M no- oder Diethylhexylamino.

Wenn R^1 und R^2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weiter Heteroatome aufweist, bedeuten, so können dafür, ebenso wie für R^4 , z. B. Pyrrolidiny, Piperidiny, Morpholiny, Piperaziny oder N-(C_1-C_4 -Alkyl)piperaziny in Betracht kommen.

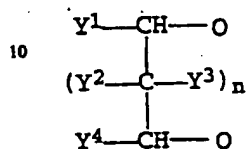
Reste X sind weiterhin, ebenso wie Reste L^1 , L^2 und R^3 , z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, tert-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, tert-Pentyloxy oder Hexyloxy.

Reste L^1 , L^2 , R^4 und X sind weiterhin z. B. Fluor, Chlor oder Brom. Reste X sind weiterhin z. B. Methylthio,

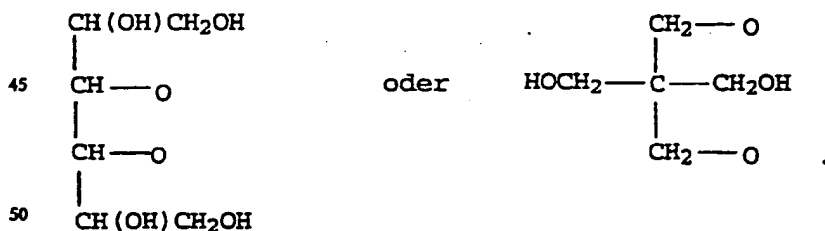
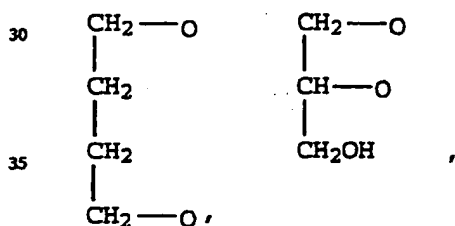
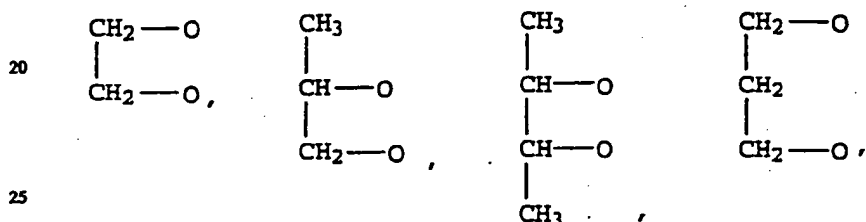
Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Pentylthio, Hexylthio, Heptylthio, Octylthio oder 2-Ethylhexylthio.

Reste R^3 sind weiterhin z. B. Formyloxy, Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy oder Isobutyryloxy.

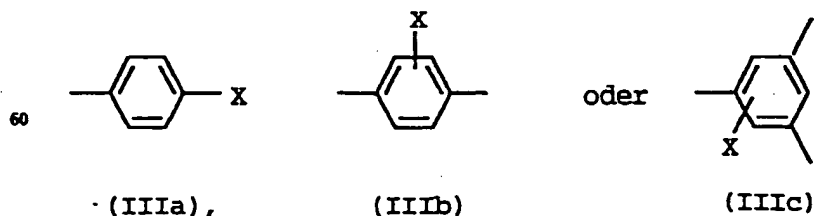
Geeignete Anionen, von denen sich das Äquivalent ableitet, sind z. B. Halogenid, wie Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid, Tetrafluoroborat, Perchlorat, Nitrat, Hydrogensulfat oder Sulfat.
Wenn L^1 und L^2 zusammen den Rest der Formel



bedeuten, so können dafür beispielsweise folgende Reste in Betracht kommen:



Abhängig von p kann A für einen ein- bis dreiwertigen Rest, der sich von einem Benzol der Formel III ableitet, stehen. Geeignete ein- bis dreiwertige Reste gehorchen z. B. der Formel

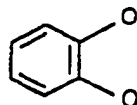


worin X jeweils die obengenannte Bedeutung besitzt.

Bevorzugt sind Dioxaborine der Formel I, in der p für 1 steht.

Weiterhin bevorzugt sind Dioxaborine der Formel I, in der q für 0 oder 1, insbesondere für 0, steht.

Weiterhin bevorzugt sind Dioxaborine der Formel I, in der L^1 und L^2 jeweils für Halogen, insbesondere für Fluor, oder L^1 und L^2 zusammen für den Rest der Formel

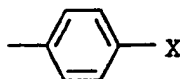


stehen.

Weiterhin bevorzugt sind Dioxaborine der Formel I, in der Z^1 und Z^2 jeweils für Wasserstoff stehen.

Weiterhin bevorzugt sind Dioxaborine der Formel I, in der D für einen Rest der Formel IIa oder IIb, insbesondere IIb, steht.

Weiterhin bevorzugt sind Dioxaborine der Formel I, in der p für 1 und A für einen Rest der Formel IIIa



(IIIa),

worin X die obengenannte Bedeutung besitzt, stehen.

Besonders bevorzugt sind Dioxaborine der Formel I, in der D für einen Rest der Formel IIa oder IIb, insbesondere IIb, steht, worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils C_1-C_6 -Alkyl oder durch Hydroxy, Acryloyloxy oder Methacryloyloxy substituiertes C_2-C_6 -Alkyl oder R^1 und R^2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen fünf- oder sechsgliedrigen, gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls noch weitere Heteroatome enthält,

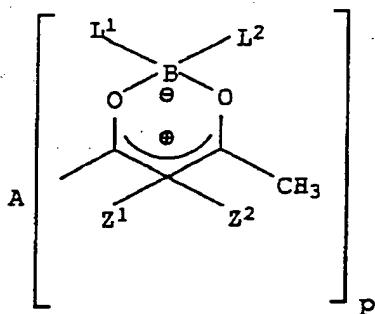
R^3 Wasserstoff und

R^4 Wasserstoff, Halogen, C_1-C_6 -Alkyl, Phenyl oder einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der neben einem Stickstoffatom gegebenenfalls noch weitere Heteroatome enthält, und über das Stickstoffatom an den Thiazolring gebunden ist.

Besonders bevorzugt sind weiterhin Dioxaborine der Formel I, in der A für einen Rest der Formel IIIa steht, worin X Nitro oder Halogen, insbesondere Nitro, bedeutet.

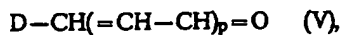
Die erfindungsgemäßen Dioxaborine der Formel I können nach an sich bekannten Methoden erhalten werden.

Beispielsweise kann man einen Borkomplex der Formel IV



(IV),

in der p, A, L^1 , L^2 , Z^1 und Z^2 jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen mit einem Aldehyd der Formel V



in der D und p jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, kondensieren.

Borkomplexe der Formel IV sind z. B. aus Z. Chem., Band 24, Seiten 292 und 293, 1984, bekannt.

Bei den Aldehyden handelt es sich in der Regel um an sich bekannte Verbindungen. Die Herstellung von Thiazolaldehyden ist z. B. in der älteren Patentanmeldung PCT/EP 95/00 128 beschrieben.

Die Dioxaborine der Formel I eignen sich vorteilhaft zur Anwendung in der nichtlinearen Optik.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind thermisch stabil und verfügen über besonders große molekulare Hyperpolarisierbarkeit (β₀). Außerdem weisen die Farbstoffe eine gute Verträglichkeit mit den in nichtlinearen optischen Systemen zur Anwendung kommenden Polymeren sowie gute Filmbildungseigenschaften in Copolymeren auf.

Die Bestimmung der molekularen Hyperpolarisierbarkeit kann z. B. nach der Schichtoptische Methode (siehe beispielsweise Z. Naturforschung, Band 20a, Seite 1441 bis 1471, 1965, oder J. Org. Chem., Band 54, Seite 3775 bis 3778, 1989) erfolgen. Man bestimmt dabei die Lage der Absorptionsbande einer Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln, z. B. in Dioxan und Dimethylsulfoxid. Die Verschiebung der Absorptionsbande ist dann

direkt proportional dem β_0 -Wert, d. h. Verbindungen mit großer solvatochromer Verschiebung weisen eine große molekulare Hyperpolarisierbarkeit auf und eignen sich daher gut für die Anwendung in nichtlinear optischen Systemen (siehe beispielsweise Chemistry and Industry, 1990, Seiten 600 bis 608).

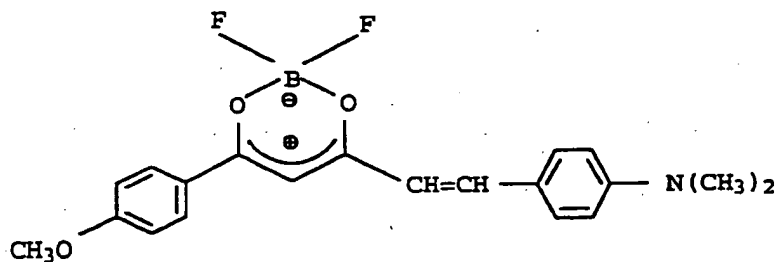
Insbesondere ist hierbei die Eignung der neuen Stoffe in der Nachrichtentechnik, in elektrooptischen Modulatoren (z. B. Mach-Zehnder-Interferometer), in optischen Schaltern, bei der Frequenzmischung oder in Wellenleitern hervorzuheben.

Die neuen Dioxaborine der Formel I eignen sich weiterhin vorteilhaft als Fluoreszenzfarbstoffe, z. B. zum Färben von Kunststoffen. Sie weisen eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute und eine gute Thermostabilität auf.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

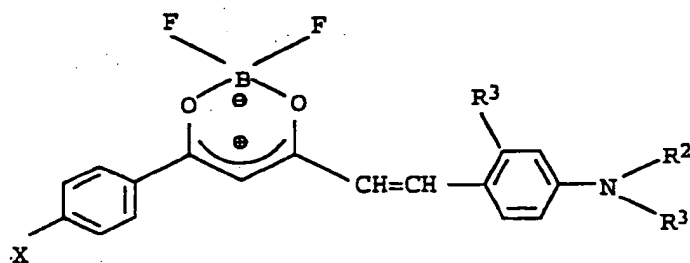
Beispiel 1

2,4 g (10 mmol) 2,2-Difluor-6-(4-methoxyphenyl)-4-methyl-1,3,2-(2H)-dioxaborin und 1,5 g (10 mmol) 4-Dimethylaminobenzaldehyd wurden in 50 ml Acetanhydrid 45 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Eisessig und Ether gewaschen. Man erhielt in einer Ausbeute von 80% die Verbindung der Formel



Fp.: 265°C (Zers.); λ_{\max} (in CHCl_3): 526 nm; log ϵ : 4,86

In analoger Weise werden die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel



erhalten.

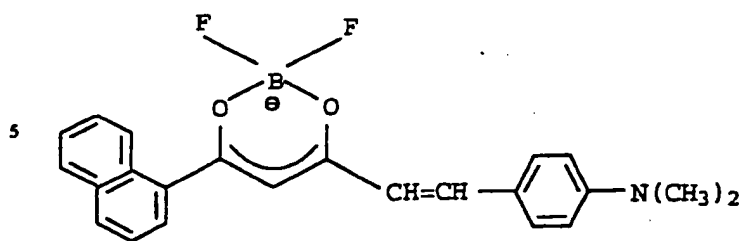
Tabelle 1

| Bsp. Nr. | X | R ¹ | R ² | R ³ | Fp. [°C] | λ_{\max} [nm] (in CHCl ₃) | lg e |
|----------|---|-------------------------------|--|---------------------|-------------|---|--------|
| 2 | NO ₂ | CH ₃ | CH ₃ | H | 290 (Zers.) | 563 | 4,82 |
| 3 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | 268-70 | 529 | 4,82 |
| 4 | F | CH ₃ | CH ₃ | H | 270-3 | 532 | 4,85 |
| 5 | Cl | CH ₃ | CH ₃ | H | 272-4 | 538 | 4,88 |
| 6 | Br | CH ₃ | CH ₃ | H | 267-70 | 538 | 4,84 |
| 7 | I | CH ₃ | CH ₃ | H | 278-80 | 541 | 4,85 |
| 8 | SCH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | 282-4 | 538 | 4,86 |
| 9 | (CH ₃) ₃ N [⊕] ClO ₄ [⊖] | CH ₃ | CH ₃ | H | 295-7 | 554*) | 4,82*) |
| 10 | NO ₂ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₄ Cl | H | 212-5 | | |
| 11 | NO ₂ | C ₂ H ₅ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}=\text{CH}_2 \end{array}$ | H | 192-5 | | |
| 12 | NO ₂ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | O-COCH ₃ | 239-41 | | |

*) in Acetonitril

Beispiel 13

Analog Beispiel 1 wird auch die Verbindung der Formel



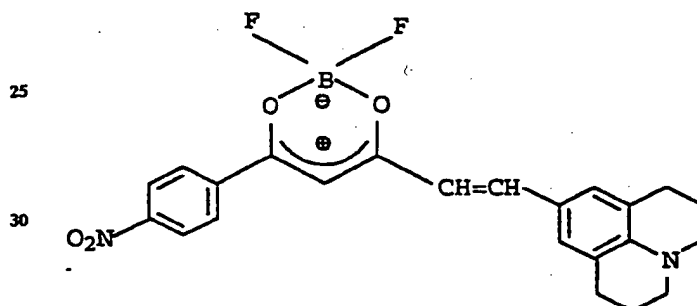
erhalten.

Fp.: 239 bis 240°C; λ_{max} (in CHCl_3): 530 nm; $\log \epsilon$: 4,85.

Beispiel 14

15
0,674 g (3 mmol), 2,2-Difluor-4-methyl-6-(4-nitrophenyl)-1,3,2-(2H)-dioxaborin und 0,567 g (3 mmol) Julolidin-9-carbaldehyd wurden in 10 ml Acetanhydrid kurz auf 130°C erhitzt und weitere 3 h bei 90°C belassen. Nach dem Abkühlen wurden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit Eisessig und Ether gewaschen. Man erhielt in 95% Ausbeute die Verbindung der Formel

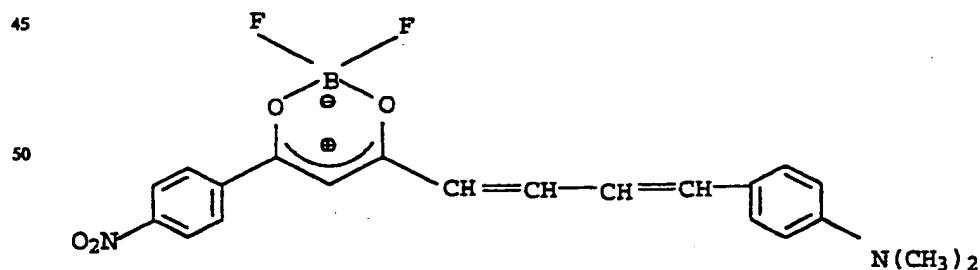
20



35
Fp.: 224 bis 230°C.

Beispiel 15

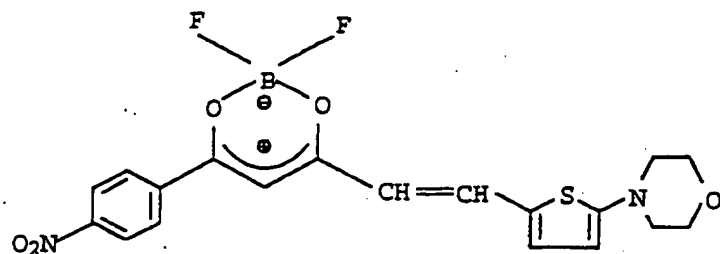
40
0,674 g (3 mmol) 2,2-Difluor-4-methyl-6-(4-nitrophenyl)-1,3,2-(2H)-dioxaborin und 0,525 g (3 mmol) 4-Dimethylaminozimtaldehyd wurden in 10 ml Acetanhydrid kurz auf 130°C erhitzt und weitere 3 h bei 90°C belassen. Nach dem Abkühlen wurden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit Eisessig und Ether gewaschen. Man erhielt die Verbindung der Formel



Beispiel 16

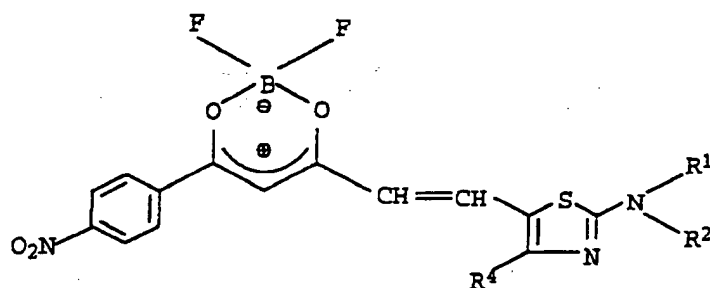
60
0,255 g (1 mmol) 2,2-Difluor-6-methyl-4-(4-nitrophenyl)-1,3,2-(2H)-dioxaborin und 0,197 g (1 mmol) 2-Formyl-5-(morpholin-4-yl)-thiophen wurden in 10 ml Acetanhydrid 3 h auf 90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit Eisessig und Ether gewaschen. Man erhielt in 92% Ausbeute die Verbindung der Formel

65



Fp.: > 360°C.

In analoger Weise werden die in der folgenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der Formel



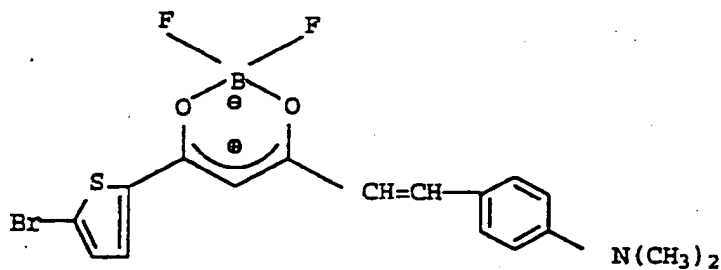
erhalten.

Tabelle 2

| Bsp. Nr. | NR ¹ R ² | R ⁴ | Fp.: [°C] |
|----------|--------------------------------|-------------------------------|-----------|
| 17 | Morpholin-4-yl | H | 230-2 |
| 18 | Morpholin-4-yl | Cl | 283-90 |
| 19 | Pyrrolidin-1-yl | Cl | 275-7 |
| 20 | Morpholin-4-yl | C ₆ H ₅ | 242-5 |
| 21 | Morpholin-4-yl | Morpholin-4-yl | > 360 |

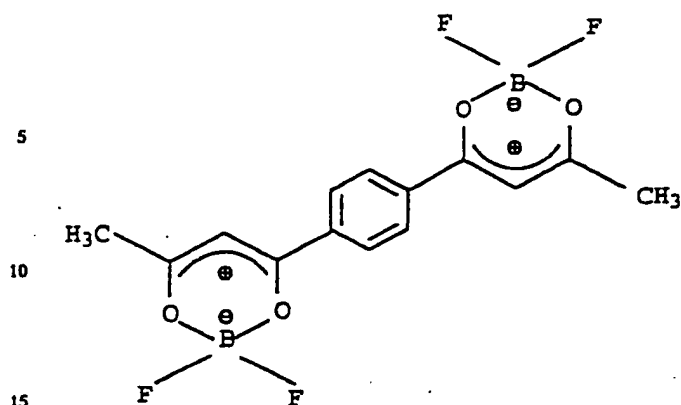
Beispiel 22

0,3 g (1 mmol) 6-(5-Bromthien-2-yl)-2,2-difluor-4-methyl-1,3,2-(2H)-dioxaborin und 0,15 g (1 mmol) 4-Dimethylaminobenzaldehyd wurden in 10 ml Acetanhydrid kurz auf 130°C erhitzt und weitere 3 h bei 90°C belassen. Nach dem Abkühlen wurden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit Eisessig und Ether gewaschen. Man erhielt in 23% Ausbeute die Verbindung der Formel

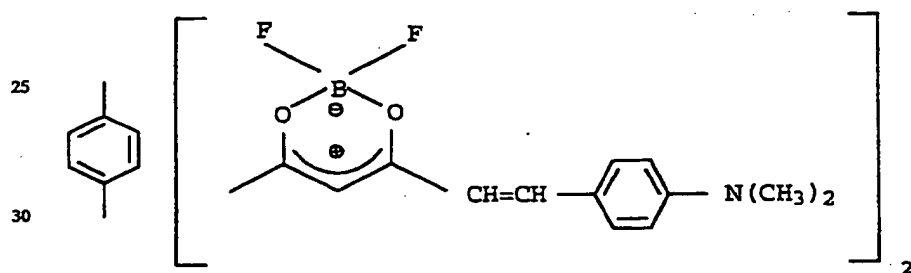


Beispiel 23

0,34 g (1 mmol) der Verbindung der Formel



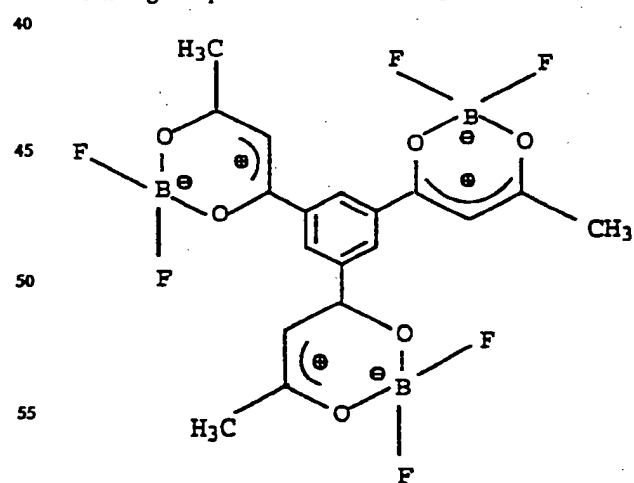
und 0,3 g (2 mmol) 4-Dimethylaminobenzaldehyd wurden in 30 ml Acetanhydrid kurz auf 130°C erhitzt und weitere 10 h bei 90°C belassen. Nach dem Abkühlen wurden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit
20 Eisessig und Ether gewaschen. Man erhielt in 51% Ausbeute die Verbindung der Formel



35 Fp.: > 360°C.

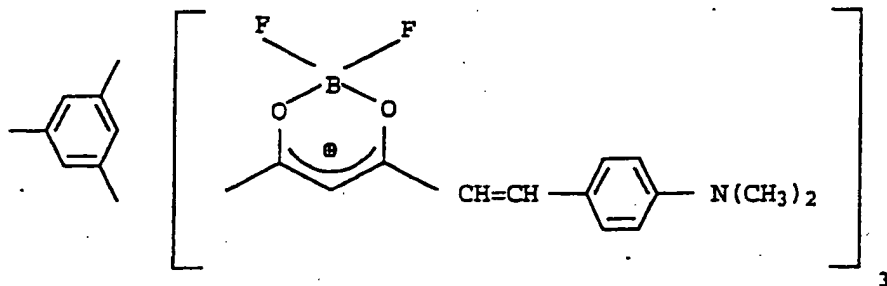
Beispiel 24

Analog Beispiel 23 erhielt man, ausgehend von der Verbindung der Formel



60 in 82% Ausbeute die Verbindung der Formel

65



Fp.: > 360°C.

Nach der in Z. Naturforschung, Band 20a, Seiten 1441 bis 1471, 1965, beschriebenen Methode wurde das Absorptionsmaximum der einzelnen Farbstoffe jeweils in Dioxan und Dimethylsulfoxid (DMSO) gemessen und dann die solvatochrome Verschiebung $\Delta\bar{\nu}$ [cm^{-1}] bestimmt.

Die jeweiligen Meßergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

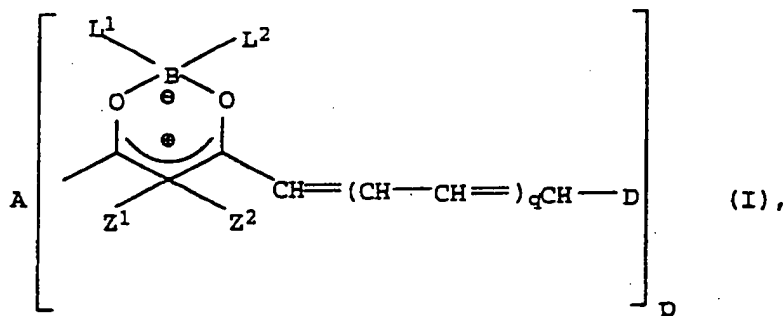
| Farbstoff Nr. | λ_{max} (Dioxan) [nm] | λ_{max} (DMSO) [nm] | $\Delta\bar{\nu}$ [cm^{-1}] |
|------------------|---|---------------------------------------|--|
| 1 | 514 | 548 | 1208 |
| 2 | 546 | 584 | 1192 |

Die Eignung der erfindungsgemäßen Farbstoffe in der nicht linearen Optik ist darüber hinaus durch die Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit (β_0) des in Beispiel 2 beschriebenen Farbstoffs gezeigt. Die Hyperpolarisierbarkeit wurde durch eine elektrooptische Absorptionsmessung bestimmt. Die vollständige Theorie zu dieser Meßmethode findet sich in Chem. Phys., Band 173, Seiten 305 bis 314, 1993, Chem. Phys., Band 173, Seiten 99 bis 108, 1993, und J. Phys. Chem. Band 96, Seiten 9724 bis 9730, 1992. Von Bedeutung ist neben der Hyperpolarisierbarkeit (β_0) die für polymere nichtlineare optische Systeme relevante Größe $\mu_g\beta_0$ (μ_g = Dipolmoment im Grundzustand), da $\mu_g\beta_0$ direkt proportional der Suszeptibilität 2. Ordnung ist.

| μ_g | $\Delta\mu_g$ | μ_{0g} | β_0 | $\mu_g\beta_0$ |
|------------------------------|---------------|------------|-----------------------------------|----------------|
| 34 | 52 | 34 | 67 | 2250 |
| $(\mu[10^{-30}\text{Cm}])$, | | | $\beta[\text{Cm}^3\text{V}^{-2}]$ | |

Patentansprüche

1. Dioxaborine der Formel I

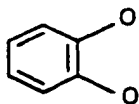
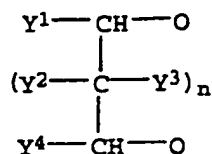


in der

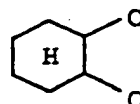
p für 1, 2 oder 3,

q für 0, 1, 2, 3 oder 4,

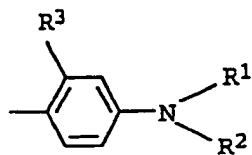
L^1 und L^2 unabhängig voneinander jeweils für Halogen oder C_1 – C_6 -Alkyl oder L^1 und L^2 zusammen für einen Rest der Formel



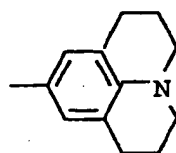
oder



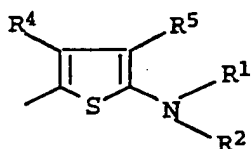
worin n 0, 1 oder 2, Y^1 und Y^4 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Hydroxymethyl oder 1,2-Dihydroxyethyl und Y^2 und Y^3 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Hydroxymethyl bedeuten, Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder C_1-C_6 -Alkyl, D für einen Rest der Formel



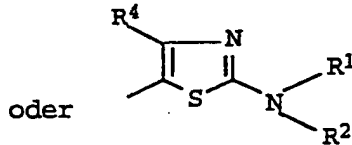
(IIa)



(IIb)



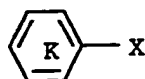
(IIc)



(IIId)

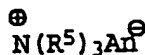
worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, das gegebenenfalls substituiert ist und durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C_3-C_4 -Alkenyl, C_5-C_7 -Cycloalkyl, Phenyl oder Töyl oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, R^3 Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkoxy oder C_1-C_4 -Alkanoyloxy, R^4 Wasserstoff, Halogen, C_1-C_8 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Benzyl, Cyclohexyl, Thienyl, Hydroxy, C_1-C_8 -Mono- oder Dialkylamino oder einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der neben einem Stickstoffatom gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält und über das Stickstoffatom an den Thiophen- oder Thiazolring gebunden ist, und R^5 C_1-C_8 -Alkyl bedeuten, und A für einen ein- bis dreiwertigen Rest, der sich von einem Benzol der Formel III



(III)

ableitet, worin der Ring K benzoanelliert sein kann und X C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkylthio, Cyano, Formyl, Nitro, Halogen oder einen Rest der Formel

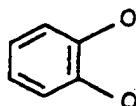


bedeuten, in der R^5 die obengenannte Bedeutung besitzt und An^\ominus das Äquivalent eines Anions ist, stehen, mit der Maßgabe, daß wenn p 1 ist, A auch 5-Halogenthien-2-yl bedeutet und daß wenn p 2 oder 3 ist, X in Formel III auch Wasserstoff bedeutet.

2. Dioxaborine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß p für 1 steht.

3. Di xaborine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß q für 0 oder 1 steht.

4. Dioxaborine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß L^1 und L^2 jeweils für Hal gen oder L^1 und L^2 zusammen für den Rest der Formel



5

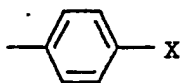
stehen.

5. Dioxaborine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Z^1 und Z^2 jeweils für Wasserstoff stehen.

6. Dioxaborine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß D für einen Rest der Formel IIa oder IIb steht.

10

7. Dioxaborine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß p für 1 und A für einen Rest der Formel IIIa



(IIIa),

15

worin X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzt, stehen.

8. Verwendung der Dioxaborine gemäß Anspruch 1 in der nichtlinearen Optik.

9. Verwendung der Dioxaborine gemäß Anspruch 1 als Fluoreszenzfarbstoffe.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -